

Ph.D. értekezés tézisei

**EZÜST NANOKOLLOIDOK KÉPZŐDÉSE ÉS
STABILIZÁLÁSA HOMOGÉN FÁZISBAN ÉS
LAMELLÁS DISZPERZ RENDSZEREKBEN**

Patakfalvi Rita



*Témavezető: Dr. Dékány Imre
egyetemi tanár, az MTA levelező tagja*

Magyar Tudományos Akadémia
Szegedi Tudományegyetem
Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport

Szeged

2004

1. Bevezetés, az értekezés célkitűzései

A nanoszerkezetű anyagokat a kolloid mérettartomány alsó határán találhatjuk. A kolloidkémia egyik alapítója, Wolfgang Ostwald már az 1914-ben megjelent *Az elhanyagolt dimenziók világa* című könyvében hangsúlyozta, hogy a molekuláris méretek és a mikroszkopikusan észlelhető rendszerek között léteznek olyan részecskehalmozatok, amelyek a fény hullámhosszával nagyságrendben azonos méretűek. A Zsigmondy által felfedezett ultramikroszkóppal be is bizonyították (például ezüstszolok – nanorészecskék – vizsgálatakor is) a szubmikroszkópikus diszkontinuitások, vagyis a kolloid részecskék létezését. Akkor még senki sem tudhatta, hogy a kolloid mérettartomány alsó határán, 1 és 50 nm között az anyag eddig nem ismert, új tulajdonságokat mutathat. Az utóbbi évtizedekben, amikor a korszerű fizikai vizsgálati módszerek lehetővé tették a néhány nanométer átmérőjű részecskék tanulmányozását, derült ki, hogy új, a makroszkópikus anyagétól eltérő fizikai és mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Megváltoznak a részecskék vezetési tulajdonságai, félvezető részecskék esetében változtatni lehet a tiltott sáv energiáját, módosulhatnak az optikai, a mágneses sajátságok, javíthatók a katalitikus tulajdonságok. Ezen anyagi tulajdonságok nagymértékben függenek a részecskék méretétől, diszperzitásfokától. A kolloid mérettartományban a fajlagos felület értéke rohamosan növekszik a részecskeméret csökkenésével. A részecskéket felépítő atomok egyre nagyobb része található a felületen. Így minden olyan területen kiválóan alkalmazhatóak, ahol a határfelülethez kötődik valamilyen fizikai vagy kémiai folyamat. Ezt használják fel például a katalízis területén is.

Munkám során ezüst nanorészecskékkel foglalkoztam. Több oka van, hogy a választás erre a fémre esett. A nemesfémek közül napjainkban a kolloidika területén az arany mellett a leginkább tanulmányozott fém az ezüst. Az olcsóbb nemesfémek közé tartozik, a természetben nagy mennyiségben előfordul, főként szulfidos ércek formájában. Elektromos és hővezetése minden fém között a legnagyobb. Felhasználása a mindennapi életben is széleskörű: ezüstöt igényel pl. a fényképezés. Koloid ezüstöt egyre gyakrabban használnak gyógyászati célokra, hiszen már rendkívül csekély koncentrációban is gátolja az alacsonyabb rendű szervezetek, így a baktériumok fejlődését. Analitikai alkalmazása is nagy jelentőséggel bír, ezüst nanorészecskék felhasználásával a Raman szórási intenzitás több nagyságrendnyi erősítése érhető el. Az ezüst nanorészecskékben a vezetési sáv elektronjai kollektív rezgést végezve plazmonokat alkothatnak, jellegzetes abszorbancia spektrumuk miatt így könnyen detektálhatóak.

Napjainkban komoly feladatot jelent a környezetbe kerülő szennyező anyagok lebontása. Ebben megoldást jelenthet a fotokatalízis alkalmazása. Megfelelő körülmények között a félvezetők a szerves szennyezők hatékony lebontásában alkalmazhatóak. A megfelelő fotokatalizátorok előállításánál során kiderült, hogy a

félvezetők fotokatalitikus aktivitása fém nanorészecskék, pl. ezüst jelenlétében növelhető. Így például sikeresen használnak ezüst-félvezető nanokompozitokat festéanyagok, aromás vegyületek lebontásában, ipari szennyvizcek tisztításában. A kipufogógázokból a levegőbe jutó nitrogénoxidok komoly problémát okoznak a környezetvédelemben. Erre a hordozós ezüst katalizátorok alkalmazása megoldást jelenthet.

Bármilyen felhasználást is válasszunk, nagyon fontos az ezüst nanorészecskék keletkezésének, stabilizálásának pontosabb megismerése. Munkám során célul tűzttem ki, hogy ezüst nanorészecskék különböző kolloidkémia stabilizálási módját valósítom meg. Vizsgáltam ezüst nanorészecskék keletkezését vizes közegben homogén nukleációval, lamellás folyadékkristályos fázisokban és heterogén nukleációval előállítva kaolinit interlamelláris terében. A kolloid méretű részecskék előállítása során a göcképződésnek és a növekedésnek az egymáshoz viszonyított sebessége megszabja a keletkezett részecskék méretét és méreteloszlását. Mivel a részecskekeletkezés gyors folyamat, nehéz detektálni és elkülöníteni a két lépést. Megfelelő stabilizálószer és redukálószer alkalmazásával, jól megválasztott koncentráció tartományban szabályozni lehet a kiindulási prekursor vegyület redukciójának sebességét. Céлом volt, hogy megfelelő mérés technikákat találjak a részecske keletkezés kinetikai jellemzésére, alkalmas kinetikai egyenletekkel megállapítsam a göcképződés és a göckeletkezés sebességi állandóját.

Tanulmányoztam ezüst nanorészecskék stabilitását, méret szabályozását lamellás rendszerekben. Először folyadékkristályok vizes fázisában, mint nanoreaktorban állítottam elő a fém nanorészecskéket. Agyagásványok interlamelláris tere szintén alkalmas a kolloid részecskék stabilizálására. Az alkalmazott redukálószer erősségével befolyásolható a keletkezett részecskék mérete. Összehasonlítottam a fotokémiai redukció és egy erős kémiai redukálószer, a NaBH_4 hatását a részecskeméretre, a méreteloszlásra. Vizsgáltam a keletkezett Ag nanorészecskék beépülésének hatását a kiindulási, rendezett lamelláris szerkezetre, mind a folyadékkristályos fázis, mind a kaolinit esetében.

2. Alkalmazott kísérleti anyagok és módszerek

Folyadékkristályok összeállításához kationos tenzidként hexadecil-trimetil-ammónium-bromidot vagy hexadecil-piridínium-kloridot, kotenzidként n-pentanolt használtam.

Kísérleteim során a prekursor ezüst vegyület minden esetben ezüstnitrát volt. Redukálószerként nátrium-borohidridet vagy hidrokinnont használtam. Ezüst szolok előállítása során stabilizálószerként nátrium-oleátot, nátrium-

citrát-dihidrátot, polivinil-pirrolidont (PVP), polivinil-alkoholt (PVA) vagy polietilénimint alkalmaztam.

A hordozós minták preparálásához kaolinitet választottam. A vízben nem duzzadó kaolinit lamellák dezaggregációját dimetil-szulfoxid interkalációjával valósítottam meg.

Az ezüst szolok abszorpciós jellemzésére Uvikon 930-as típusú kétfényutas spektrofotométert használtam. A részecske képződés kinetikáját Ocean Optics C11EM2000-UV-VIS optikai szálas, diódasoros spektrofotométerrel tanulmányoztam 200 és 800 nm között.

Az Ag nanorészecskék méretanalíziséhez 100 kV-os gyorsítófeszültségű, Mcgaview-II digitális kamerával felszerelt, Philips CM-10 típusú elektronmikroszkópot használtam. A minták átlagos részecskeátmérőjét és a részecskeméreteloszlási függvényeket UTIISCSA Image Tool program segítségével határoztam meg.

A folyadékkristály lamellák periodicitását, az Ag/kaolinit interkalációs struktúrák bázislaptávolságát nagyszögű röntgendiffrakciós berendezéssel mértem $2\Theta=1-15^\circ$ szögtartományban. A vizsgálatokhoz Philips gyártmányú röntgendiffraktométert (PW 1830 generátor, PW 1820 goniométer, $\text{CuK}\alpha$ sugárzás: $\lambda = 0,1542$ nm, 40kV, 25 mA) használtam. Az elsőrendű Bragg-reflexiókhoz tartozó $2\Theta^\circ$ szögekből meghatároztam az adott bázislaptávolságot. A $2\Theta=35-40^\circ$ szögtartományban pedig az Ag(111) reflexiókat elemeztem, a Scherrer-egyenlettel az átlagos részecskeátmérőket kiszámítottam.

A kisszögű röntgenszórás méréseket Philips PW-1830 generátorra épített kompakt Kratky-kamrával (KCEC 1129, Anton Paar) végeztem.

Az Ag^+ -ionok fénnnyel történő redukciójához Osram gyártmányú xenon lámpát ($P=75$ W) használtam.

Az Ag/kaolinit minták felületvizsgálatához az XPS méréseket félgömb analizátorral felszerelt Kratos XSAM 800 típusú berendezéssel végezték. Gerjesztő forrásul $\text{Al K}\alpha$ sugárzást ($h\nu=1486,6$ eV) használtak. A mérésvezérlés és a mérési adatok kiértékelése a Kratos Ltd. VISION 1.3.3. programjával történt.

A nanorészecskék nukleációjának és növekedésének entalpiaváltozását Thermal Activity Monitor (TAM 2277) típusú izoterm titrációs mikrokaloriméterrel vizsgáltam.

A nanorészecskék keletkezését Nanoscope III Multimode, Digital Instruments gyártmányú atomi erőmikroszkóppal is követtem. A felvételeket *Tapping* módban készítettem.

3. Az értekezés tézisei

T.1 Ezüst nanorészecskék képződése vizes közegben homogén nukleációval

1.a Vizes közegben homogén nukleációval állítottam elő nanorészecskéket, szterikus stabilizálásukhoz PVA-t és PVP-t használtam. Az Ag nanorészecskék képződésének kinetikáját az abszorbancia spektrumuk időbeli változása alapján követtem nyomon. A nukleációra és a növekedésre jellemző kinetikai függvények ismeretében megállapítottam, hogy a redukció autokatalitikus folyamat: egy lassú, folytonos nukleációt egy gyors, autokatalitikus részecske növekedés követ.

1.b A polimer jelenléte akadályozza a góc képződés kialakulását és a lassítja a növekedés sebességét. Ez a hatás PVP esetében jobban érvényesül, mint a PVA-val stabilizált szoloknál, mivel a PVP-t alkotó monomerek a részecskéknél nagyobb hidrofóbítást biztosítanak. Ezáltal jobban csökkenthető a növekedés sebessége.

1.c A gócképződésre jellemző k_1 és a növekedésre vonatkozó k_2 sebességi állandókat meghatároztam a fotometriás mérésekből. A két folyamat sebességének arányából következtethetünk a részecskeméretre és eloszlásra. Azoknál a szoloknál, ahol a k_2/k_1 arány a legnagyobb volt, TEM vizsgálatokkal igazolva ott találtam a legnagyobb részecske méreteket is: pl. polimer stabilizálás nélkül $k_2/k_1 = 44 \text{ M}^{-1}$, $d = 9,3 \text{ nm}$. A spektrofotometriás eredmények is összhangban voltak ezzel a megfigyeléssel, mivel nagyobb k_2/k_1 értékeknél a spektrumok alakja szélesebb, a nagyobb hullámhosszaknál egy-egy váll jelentkezik, ami nagyobb, polidiszperzebb részecskékre utal.

T.2 Az ezüst nanorészecskék nukleációjának és növekedésének mikrokalorimetriás vizsgálata

2.a Az ezüst nanorészecskék nukleációját és növekedését titrációs mikrokalorimetriás mérésekkel is jellemeztem. A részecske stabilizáláshoz nátrium-citrátot, míg redukálószerként hidrokinnont használtam. A mikrokalorimetriás mérések alapján megállapítottam, hogy hidrokinnon redukálószer használata esetén a nukleáció exoterm folyamat és a redukcióra jellemző hőeffektusokat alapvetően meghatározza az ezüstion/hidrokinnon redukálószer arány. A nanorészecskék képződését három fázisra különítettem el: a nukleációs fázis exoterm folyamat, a növekedési fázis endoterm folyamat és a redukálószer további adagolása az ezüst nanorészecskék aggregációjával jár, amely ismételt exoterm hőeffektusban nyilvánul meg. A nanorészecskék

keletkezését a mikrokaloriméterben végzett mérési körülményeknek megfelelően független spektrofotometriás és TEM vizsgálatokkal ellenőriztem.

T.3 Ezüst nanorészecskék előállítása folyadékkristályos rendszerekben

3.a Kationos tenzidekből, n-pentanol kotenzidből vizes fázisban folyadékkristályos géleket állítottam elő. Ag nanorészecskék *in situ* előállításánál a folyadékkristály fázisban a poláris csoportok közötti vizes fázis nanoreaktorként alkalmazható. Röntgendiffrakciós mérések alapján megállapítottam, hogy a víztartalom növelésével a folyadékkristály lamellái duzzadnak, és az interlamelláris távolság eléri a $d_L=0,85-1,91$ nm-t. Az interlamelláris térben lévő reakció térfogat a víz beépülésével növekszik, amely alkalmas a nanorészecskék befogadására, illetve *in situ* szintézisére.

3.b Az Ag nanorészecskéket tartalmazó folyadékkristályos rendszerek stabilitását spektrofotometriásan vizsgáltam. Nagyobb víztartalmú interlamelláris térben stabilizált Ag részecskék aggregációja lassabban következik be, mivel a lamellás szerkezet sztérikus okok miatt határt szab a részecskék növekedésének. Az *in situ* módszerrel előállított Ag nanorészecskék stabilisabbak a folyadékkristályos rendszerben.

3.c Ag nanorészecskék beépülésével a folyadékkristályos rendszerben a röntgendiffrakcióval meghatározható lamellatávolságok csökkennek, mivel a részecskék megjelenése csökkenti az interlamelláris tér hidrofilitását és ezáltal duzzadását is. Így az Ag nanorészecskék rendezettebben épülnek be az alkilánok közé.

T.4 Ezüst nanorészecskék előállítása heterogén nukleációval

4.a Ezüst nanorészecskék beépíthetők a jól rendezett lamellás szerkezetű kaolinit kristályokba, ha a lamellákat előzetesen dimetilszulfoxiddal eltávolítjuk egymástól. Röntgendiffrakciós mérések alapján kimutattam, hogy az Ag nanorészecskék kaoliniten történő heterogén nukleációja során egy új Bragg-reflexió jelenik meg a kis szögek tartományában (a számított bázislap-távolságok: $d_L=4,24-4,95$ nm az NaBiI_4 redukálószer, és $d_L=3,69-5,64$ nm a fotokémiai redukció esetében). Ez azt bizonyítja, hogy a nanorészecskék az interlamelláris térben is képződtek. A Bragg-reflexiók változása és a kisszögű röntgenszórásból kapott R_g girációs sugár értékei is mutatják, hogy az Ag nanorészecskék beépülése megbontja a kaolinit kompakt lamellás rendezettségét. A SAXS mérésekből számítható korrelációs hossz értéke csökken a beépült Ag nanokristályok mennyiségének növekedésével. Az

interkalációval beépült részecskék mérete $d=5,6-10,5$ nm (redukció NaBH_4 -del) és $d=8,3-14,8$ nm (fotokémiai redukció) között változtatható az Ag^+ prekursor koncentrációjának függvényében.

4.b Az Ag^+ -ionok fotokémiai redukciója esetében minden egyes ezüst koncentrációnál az interkalációs reflexió intenzívebb és kisebb szögénél jelenik meg, mint a NaBH_4 -del történő redukció esetében. Ezzel összhangban a TEM felvételek is azt mutatták, hogy fénnel történő redukció esetén nagyobb részecskék keletkeztek. A fotokémiai redukció lassúbb folyamat, amely a részecske növekedés sebességének kedvezett. Ezzel szemben a feleslegben adagolt borohidrid – amely erős redukálószer – gyorsan redukálta az összes jelenlévő Ag^+ -iont, így a folyamat a göcképződés sebességének kedvezett, ami kisebb és több részecskét eredményezett.

4.c XPS adatok igazolják a nukleáció mechanizmusát, ha megvizsgáljuk az XPS jelek intenzitásának változását a prekursor ionok koncentrációjának függvényében. A 2%-os ezüst tartalomig az összes ezüst nanorészecske a kaolinit felületén és lamellái között képződik. Ezen koncentráció felett a hordozó már nem képes több Ag^+ -iont adszorbalni a kaolinit lamellák felületén, ezért vizes fázisban is keletkeznek nanorészecskék, amelyeket már a preparálás során kimostam a szuszpenzióból. Ennek megfelelően az XPS jel intenzitásának koncentráció függése a lineáristól elhajlást mutat.

4. A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. R. Patakfalvi, I. Dékány: Structural properties of cationic surfactant/pentanol/water systems and their interaction with negatively charged layer silicates

Colloids and Surfaces, 183-185 (2001) 715-724

IF: 1,098

2. R. Patakfalvi, I. Dékány: Preparation of silver nanoparticles in liquid crystalline systems

Colloid and Polymer Science, 280 (2002) 461-470

IF: 1,182

3. R. Patakfalvi, A. Oszkó, I. Dékány: Synthesis and characterization of silver nanoparticle/kaolinite composites

Colloids and Surfaces 220 (2003) 45-54

IF: 1,440

4. R. Patakfalvi, I. Dékány: Incorporation of silver nanoparticles in kaolinite clays
 Proceedings of SPIE Vol. 5118 Nanotechnology, ed. R. Vajtai, X. Aymerich, L. B. Kish, A. Rubio (SPIE, Bellingham, WA, 2003) 657-667
5. R. Patakfalvi, I. Dékány: Synthesis and intercalation of silver nanoparticles in kaolinite/DMSO complexes
Applied Clay, 25 (2004) 149-159
 IF: 1,287
6. Sz. Papp, R. Patakfalvi, I. Dékány: Synthesis and characterization of noble metal nanoparticles /kaolinite composites
Progress in Colloid and Polymer Science, 125 (2004) 88-95
 IF: 1,232
7. R. Patakfalvi, Z. Virányi, I. Dékány: The kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions
Colloid and Polymer Science, közlésre elfogadva
 IF: 1,232
8. R. Patakfalvi, I. Dékány: Nucleation and growth of silver nanoparticles monitored by titration microcalorimetry
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, közlésre elfogadva
 IF: 1,094

Összes impakt faktor: 8,565

Könyvfejezet

9. R. Patakfalvi, S. Papp, I. Dékány: Silver and palladium nanoparticles incorporated in layer structured materials
 Surfactant Science Series 109, Adsorption and aggregation of surfactant in solution, ed. K.L. Mittal, D.O. Shah, Marcel Dekker, (2003)

5. Egyéb közlemények

1. Cs. Visy, E. Pintér, T. Fülci, R. Patakfalvi: Characterization of electronically conducting polypyrrole based composite materials
Synthetic Metals, közlésre béküldve

6. Konferencia előadások és poszterek

1. Z. Király, R. Patakfalvi, I. Regdon, I. Dékány: Intercalation of phenol and 1-butanol from aqueous solutions into swelling clay minerals

10th International Symposium on Intercalation Compounds, 30 May-3 June 1999. Okazaki, Japan, abstract p. 168

2. R. Patakfalvi: Intercalation of organic pollutants into clay minerals modified by tensides

The 6th Symposium on Analytical and Environmental Problems, 1999. Szeged

3. Patakfalvi R.: Fenol és benzilalkohol vizes oldatainak adszorpciója organofil montmorillonitokon

XXII. Kémiai Előadói Napok, 1-3 Nov 1999. Szeged, abstract p. 76-77

4. R. Patakfalvi, I. Dékány, Z. Király: Adsorption and adsolubilization of organic pollutants by hydrophobic clay minerals

Bouyoucos Conference on Environmental Chemistry at the Clay-Water Interface, 2000. Hawaii, Honolulu, USA, abstract p. 20

5. I. Dékány, R. Patakfalvi, Z. Király: Adsolubilization of phenol by hydrophobic montmorillonite

International Symposium on Surfactants in Solution, 11-16 June 2000. Gainesville, Florida, USA, abstract p. 221

6. R. Patakfalvi, Z. Király, I. Dékány: The formation of lamellar mesophases in aqueous solutions of phenol and benzyl alcohol templated by hydrophobic smectite clays

3rd International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e.V., 25-28 Sept 2000. Budapest, abstract p. 152

7. R. Patakfalvi, I. Dékány: Silver nanoparticles and layer silicates embedded by liquid crystalline mesophases

3rd International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e.V., 25-28 Sept 2000. Budapest, abstract p. 153

8. R. Patakfalvi, I. Dékány: Synthesis and characterization of silver nanoparticle/kaolinite composites

8th Conference on Colloid Chemistry, 18-20 Sept 2002. Keszthely, abstract p. 104

9. G. Rodríguez-Gattorno, D. Díaz, R. Patakfalvi, I. Dékány: Metallic nanoparticles from spontaneous reduction of silver(I) in DMSO

8th Conference on Colloid Chemistry, 18-20 Sept 2002. Keszthely, abstract p. 113

10. R. Patakfalvi, I. Dékány: Incorporation of silver nanoparticles in kaolinite clays

SPLE's First International Symposium on Microtechnologies for the New Millennium 2003, 19-21 May 2003. Maspalomas, Gran Canaria, Spain, Session 7, 5118-99.

11. I. Dékány, T. Szabó, R. Patakfalvi, Sz. Papp, M. Szekeres: Noble metal and photocatalyst nanoparticles stabilized in self-assembled films and layer structured materials.

Euroclay 2003, 22-26 June 2003, Modena, Italy, abstract p.79

12. R. Patakfalvi, I. Dékány: Incorporation of silver nanoparticles in layer silicates and graphite

17th Conference of the European Colloid & Interface Science Society, 21-26 Sept 2003. Florence, Italy, abstract p. 347

13. I. Dékány, L. Körösi, R. Kun, T. Szabó, R. Patakfalvi, S. Papp: Nanoparticles stabilization in layer structured materials

9th International Symposium on Particle size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology, 5-7 Sept 2004. Balatonfüred, abstract p. 33

14. R. Patakfalvi, I. Dékány: The kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions


9th International Symposium on Particle size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology, 5-7 Sept 2004. Balatonfüred, abstract p. 93

15. Cs. Visy, E. Pintér, T. Fülci, R. Patakfalvi: Characterisation of Polypyrrole-Silver Nanocomposite Materials

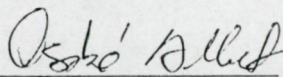
International Society of Electrochemistry – 55th Annual Meeting – 19-24 Sept 2004. Thessaloniki, Greece

7. Társszerzői nyilatkozatok

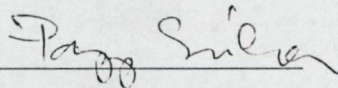
A jelölt téziseit elismerem, azokat tudományos fokozatszerzés céljából nem használtam fel, és a jövőben sem fogom felhasználni.



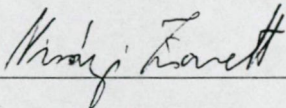
Dr. Dékány Imre
T.1-T.4. tézisek, 1-8. publikációk



Dr. Oszkó Albert
T.4. tézis, 3. publikáció



Papp Szilvia
T.3-T.4. tézisek, 6., 9. publikáció



Virányi Zsanett
T.1. tézis, 7. publikáció